

COMPOSITE RESIN COMPOSITION AND WIRE AND CABLE OBTAINED USING THE SAME

Patent number: JP2002363363
Publication date: 2002-12-18
Inventor: UENOYAMA MASAYO; HAYAMI HIROSHI; NISHIKAWA SHINYA
Applicant: SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES
Classification:
- international: C08L27/06; H01B3/44; H01B15/00; C08L27/00; H01B3/44; H01B15/00; (IPC1-7): C08L27/06; H01B3/44; H01B15/00; C08L23/00; C08L27/06; C08L53/00
- european:
Application number: JP20010172133 20010607
Priority number(s): JP20010172133 20010607

Report a data error here

Abstract of JP2002363363

PROBLEM TO BE SOLVED: To recycle and utilize a mixture of a PVC-based resin composition with a polyolefinic resin composition, recovered from used wire and cable, as a covering material for wire and cable. **SOLUTION:** A block copolymer comprising an acrylic polymer and a hydrogenated polybutadiene having an acrylic polymer/hydrogenated polybutadiene weight ratio in the range of 50/50 to 10/90 in an amount of 1-20 pts.wt. is incorporated with 100 pts.wt. of a mixture of a polyvinyl chloride-based resin composition with a polyolefinic resin composition having a weight ratio of 99/1 to 70/30.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363363

(P2002-363363A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	ページ* (参考)
C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 27/06	4 J 0 0 2
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44	B 5 G 3 0 6
15/00	Z A B	15/00	Z A B
// (C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 23: 00	
23: 00		53: 00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-172133(P2001-172133)

(22) 出願日 平成13年6月7日(2001. 6. 7)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 上野山 真代

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電

気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 早味 宏

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電

気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100078813

弁理士 上代 哲司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合樹脂組成物及びこれを用いた電線・ケーブル

(57) 【要約】

【課題】 使用済みの電線・ケーブルから回収されたPVC系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物との混合物を、電線・ケーブルの被覆材料として再生利用する。

【解決手段】 ポリ塩化ビニル系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物とが重量比で99/1~70/30の混合物100重量部に対して、アクリル系ポリマーと水素添加ポリブタジエンとの重量比率が50/50~10/90の範囲のアクリル系ポリマーと水素添加ポリブタジエンのブロック共重合体を1~20重量部添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ塩化ビニル系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物とが重量比で99/1〜70/30の混合物100重量部に対して、アクリル系ポリマーと水素添加ポリブタジエンとの重量比率が50/50〜10/90の範囲のアクリル系ポリマーと水素添加ポリブタジエンのブロック共重合体を1〜20重量部添加したことを特徴とする複合樹脂組成物。

【請求項2】 前記ブロック共重合体の数平均分子量が30,000〜200,000であることを特徴とする 請求項1に記載の複合樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の複合樹脂組成物を導体上に押出被覆したことを特徴とする電線・ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、使用済みの電線・ケーブル等から回収したポリ塩化ビニル（PVC）とポリオレフィンとを主成分とする複合樹脂組成物、および、これを被覆した電線・ケーブルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電線・ケーブルには、導体等の金属類と被覆材料等の樹脂組成物が主に用いられている。この内、使用済みの電線・ケーブルから回収された導体は、ほぼ100%、ケーブルの導体として再利用されている。

【0003】これに対し、被覆材料等に用いられているプラスチック類のリサイクル率は低い。電線・ケーブルにはPVCが約25万トン/年、ポリエチレン（PE）が約5万トン/年使用されている。これらPVCおよびPEの回収量はそれぞれ約7万トン/年、2万トン/年と見積もられているものの、何らかの用途に材料として再利用されるのはPVC、PE両方あわせて2.5万トン/年に過ぎない。

【0004】また、PVCを含んだ被覆材料は、燃焼時に腐食性の塩化水素ガスを発生するため、サーマルリサイクルや焼却処分は困難である。また、ポリオレフィン系被覆材料は燃焼時の有害ガス発生の可能性は少ないが、一般のプラスチックと同様に焼却時の発熱量が高いため、焼却炉の劣化を促進する問題がある。

【0005】更に、また、使用済みの電線・ケーブルから回収された被覆材料はPVC系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物が混在する場合が多いが、両者は互いに化学的性質が異なることから、単純に熔融混合しただけでは電線・ケーブルの被覆材料に要求される引張強さや伸びといった機械的物性を満足する樹脂組成物は得られず、また、混在したPVC系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物を分別するにもコストがかさむことから、大部分がシュレッダーダストとして埋立処分されているのが現状である。

【0006】上述の問題点を解決するため、発明者等は種々検討し、特開2000-169639号公報に示されているように、PVC系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物を熔融混合する際に、分子内に、PVCと相溶性のある分子鎖と、ポリオレフィンと相溶性のある分子鎖とを併せ持つポリマーを相容化剤として添加して得られる複合樹脂組成物は、電線・ケーブルに要求される引張強さや伸びといった機械的物性を満足することを発見している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】使用済みの電線・ケーブルから回収されたPVC系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物との混合物を、電線・ケーブルの被覆材料として再利用する場合、電線・ケーブルには難燃性が要求されるので、混合物中でのPVC系樹脂組成物の比率を、70%以上、好ましくは80%以上にすることが好まれる。このような混合物であっても、前記の相容化剤を添加する方法で、電線・ケーブルに要求される引張強さや伸びといった機械的物性を満足する複合樹脂組成物が容易に得られるはずと考え、「PE樹脂組成物に比べてPVC樹脂組成物の比率が高い混合物だから、相容化剤として、PVCと相溶する分子鎖の組成比が高い方が好ましいはず。」と予測し、試作したが、電線・ケーブルに要求される引張強さや伸びといった機械的物性を満足する複合樹脂組成物は、なかなか得られなかった。種々検討した結果、「PE樹脂組成物に比べてPVC樹脂組成物の比率が高い混合物だから、相容化剤として、PVCと相溶する分子鎖の組成比が高い方が好ましいはず。」と予測したことが間違っていたことがわかった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、PVC系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物との混合物であって、PVC系樹脂組成物が占める比率が大きい混合物に、相容化剤として、PVCと相溶する分子鎖の組成比が高くない相容化剤を添加することにより、電線・ケーブルに要求される引張強さや伸びといった機械的物性を満足する複合樹脂組成物が得られることを特徴とするものである。ここで言う、PVCと相溶する分子鎖の組成比が高くない相容化剤としては、アクリル系ポリマーと水素添加ポリブタジエンとのブロック共重合体であって、アクリル系ポリマーと水素添加ポリブタジエンとの重量比率が50/50〜10/90の範囲のブロック共重合体为好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いるPVCと相溶する分子鎖の組成比が高くない相容化剤としては、前記の通り、アクリル系ポリマーと水素添加ポリブタジエンとのブロック共重合体为好ましいが、該ブロック共重合体のアクリル系ポリマー成分としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸

メチル、メタリル酸エチル、メタクリル酸プロピル単独あるいはこれらから任意に選ばれる複数のモノマーの組み合わせが挙げられる。また、該ブロック共重合体のアクリル系ポリマーと水素添加ポリブタジエンの重量比率は50/50~10/90の範囲のものが好ましい。アクリル系ポリマーの比率が50重量%を越える場合、もしくは10重量%未満の場合には、この相容化剤をPVC系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物との混合物であって、PVC系樹脂組成物が占める比率が大きい混合物に添加しても、複合樹脂組成物は、必要な引張強さおよび伸びが得られない。

【0010】また、該相容化剤の添加量は、PVC系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物との混合物100重量部に対して1~20重量部、より好ましくは1~10重量部とするのが良い。1重量部未満では、得られる複合樹脂組成物の機械的物性がPVC系樹脂組成物とエチレン系樹脂組成物を単純に熔融混合した場合と変わらず、20重量部を越えて添加すると逆に機械的物性が低下する。

【0011】該相容化剤であるブロック共重合体の数平均分子量は30,000~200,000の範囲が好ましい。200,000を越える場合には、複合樹脂組成物の引張強さおよび伸びが小さめになり、30,000未満の場合には、複合樹脂組成物の加熱老化後の引張強さおよび伸びが低下する傾向がある。

【0012】本発明に言うポリオレフィン系樹脂組成物としては、ポリエチレン、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体、エチレンと酢酸ビニルまたはエチレンアクリレート等のアクリル酸エステルとの共重合体、 α -オレフィンと共重合可能なビニルモノマーとの共重合体等であり、具体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-プロピレンゴムエラストマー、ポリプロピレン等が挙げられ、これらを単独あるいは2種類以上が混合されたものを用いることができる。一方、PVC系樹脂組成物としては、PVCレジンに可塑剤を添加して軟質化した、いわゆる軟質PVCであって、電線・ケーブルの被覆材料として汎用されているものを用いることができる。

【0013】本発明の複合樹脂組成物は、使用済みの電線から回収したPVCとポリオレフィンとを主成分とする樹脂組成物を、例えばオープンロール、加圧ニーダー混合機、一軸混合機、二軸混合機、バンバリーミキサー等で熔融混合する際に、前記のブロック共重合体を相容化剤として添加することにより得ることができる。

【0014】本発明の複合樹脂組成物は、既知の方法により導体上に押出被覆すれば、電線・ケーブルの被覆材料として利用することが可能である。その際、導体直上

の被覆層に利用するか、導体との間に中間層を有する被覆層に利用するかは問わない。例えば、導体上に直接、押出被覆することもできるし、導体上に他の絶縁体を被覆し、その外周にこの複合樹脂組成物を押出被覆することもできる。その他、枕木、筐体、等種々の樹脂成型物として利用することもできる。

【0015】

【実施例】以下、実施例、比較例を用いて、本発明の内容を具体的に説明する。(PVC樹脂組成物「未使用PVCコンパウンド」の調製)下記の配合割合のPVC樹脂組成物を160℃に設定したオープンロールで熔融混練し、PVC樹脂組成物を得た。

【0016】

PVCレジン (重合度1,100)	100重量部
三塩基酸硫酸鉛	5重量部
トリメリット酸オクチル	50重量部
三酸化アンチモン	5重量部

【0017】これを熱プレス装置で厚み1.0mmのシート状成型物とし、JIS C3005に準拠して引張試験を行った結果、引張強さ20MPa、伸びは300%であった。

【0018】(PE樹脂組成物「未使用PEコンパウンド」の調製)低密度ポリエチレン(密度0.921、融点110℃、メルトインデックス1)のペレット100重量部と酸化防止剤イルガノックス1010(商品名、チバガイギー製)0.5重量部を、160℃に設定したオープンロールで熔融混練し、PE樹脂組成物を得た。これを同様に熱プレス装置で厚み1.0mmのシート状に成型し、引張試験を行った結果、引張強さ19MPa、伸び650%であった。

【0019】先に調製したPVC樹脂組成物およびPE樹脂組成物を被覆材料とし、0.6mm ϕ ×7本撚り軟銅撚り線に2層単軸熔融押出機(90mm ϕ 、L/D=24および50mm ϕ 、L/D=20)を用いて、押出温度160℃の条件で熔融押出成型して外径6.4mm ϕ の電線を作製した。電線の絶縁にはPE樹脂組成物を用いて厚み0.8mmとし、シース材料にはPVC樹脂組成物を用いて厚み1.5mmとした。

【0020】この電線を1年間屋外で曝露した後、回収し、導体、絶縁、シース部分を分離し、絶縁およびシース部分を各々粉砕した。

【0021】表1、表2に記載した比率で、前記の粉砕回収した絶縁材料およびシース材料(回収PVC/PE混合樹脂組成物)に、表1、表2に記載したブロック共重合体あるいは水素添加ポリブタジエンをドライブレンドにて予備混合し、これをバレル温度160℃に設定した二軸混合機(45mm ϕ 、L/D=42)に投入して熔融混合し、吐出ストランドを冷却カッティングする方法により、PVCとPEからなる複合樹脂組成物のペレットを得た。

【0022】

【表1】

構成成分		組成重量比	数平均分子量	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
回収PVCコンパウンド				80	80	70	80
回収PEコンパウンド				10	20	30	20
ブロック共重合体A	PMMA-水素添加PBd	30/70	50,000	10	10	10	
ブロック共重合体B	* 1 * 2	50/50	50,000				10
ブロック共重合体C		90/10	50,000				
ブロック共重合体D		50/50	10,000				
ブロック共重合体E		50/50	500,000				
ブロック共重合体F	PMMA-PBd	50/50	50,000				
水素添加PBd							
60° 傾斜燃焼試験				合格	合格	合格	-
機械的物性	常温	引張強さ(MPa)		18.0	18.0	15.0	16.0
		伸び(%)		300	280	200	240
	熱老化後 100°C、48h	引張強さ(MPa)		17.0	17.5	13.0	13.0
		伸び(%)		270	230	160	180

* 1 PMMA : ポリメチルメタクリレート

* 2 PBd : ポリブタジエン

【0023】

【表2】

構成成分	組成重量比	数平均分子量	比較例1比較例2比較例3比較例4比較例5比較例6比較例7比較例8比較例9															
			50	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
回収PVCコンパウンド			50	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
回収PEコンパウンド			50	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ブロック共重合体A	PMMA-水素添加PBd	50,000	10															
ブロック共重合体B	*1	30/70																
ブロック共重合体C	*2	50/50																
ブロック共重合体D		80/10																
ブロック共重合体E		50/50																
ブロック共重合体F		50/50																
水素添加PBd	PMMA-PBd	50,000																
60°傾斜燃焼試験			不合格															
物理的物性	常温	引張強さ(MPa)	11.0	7.0	9.0	7.0	6.0	6.0	12.0	13.5	7.5	8.0						
	熱老化後 100°C, 48h	伸び(%)	150	40	50	30	60	60	150	90	50	80						
		引張強さ(MPa)							9.5	60								

*1 PMMA: ポリメチルメタクリレート

*2 PBd: ポリブタジエン

【0024】このPVCとPEからなる複合樹脂組成物をシース材料に、屋外曝露していないPE樹脂組成物を絶縁材料として、0.6mmφ×7本撚り軟銅撚り線に、二層単軸溶融押出機(90mmφ、L/D=24および50mmφ、L/D=20)を用いて押出温度180°C、線速50m/分で溶融押出成型し、外径6.4mmφ、絶縁厚み0.8mm、シース厚み1.5mmの電線を作製した。

【0025】この電線をJIS C3005に準拠して60度傾斜燃焼試験により難燃性を調べ、被覆材料については引

張試験および熱老化試験(100°Cのギヤオープンに48時間放置した試料の引張強さと伸びを測定)を行った。その結果も表1、表2に示す。

【0026】<実施例1～3、比較例1>表2の比較例1のようにPVC樹脂組成物が70重量部に満たない場合には60度傾斜燃焼試験に不合格となるのに対し、表1の実施例1～3に記載のように、PVC樹脂組成物が70重量部以上の時は燃焼試験に合格となり、電線・ケーブルに要求される難燃性を充分満たすものであった。

【0027】<実施例2、比較例2>表2の比較例2に記載のように、相容化剤を添加しないPVC樹脂組成物とPE樹脂組成物の単純ブレンド混合物は、引張強さ7MPa、伸び40%とシース材には使用できないものであった。これに対し、表1の実施例2に記載のように、相容化剤としてブロック共重合体A(ポリメチルメタクリレート(PMMA)-水素添加ポリブタジエン(PBd)ブロック共重合体:組成重量比30/70、数平均分子量50,000)を用いた被覆材料では、引張強さ18MPa、伸び280%と、電線・ケーブルの被覆材料として充分使用できるものであった。

【0028】<実施例4、比較例3>表2の比較例3に記載のように、PVC樹脂組成物とPE樹脂組成物の混合物に、PBdブロック成分を有するブロック共重合体Fを用いた被覆材料では、引張強さ9MPa、伸び50%とシース材には使用できないものであった。これに対し、表1の実施例4に記載のように、相容化剤として水素添加ポリブタジエンブロック成分を有するブロック共重合体Bを用いた被覆材料では、引張強さ16MPa、伸び240%と高い値を示し、電線・ケーブルの被覆材料として充分使用できるものであった。

【0029】<実施例2、4、比較例4、5、6>PE樹脂組成物に比べてPVC樹脂組成物の比率が高い混合物において、ブロック共重合体にはPVCと相溶するPMMAの組成比が高い方が好ましいと思われるのに反し、表2の比較例4に記載のように、PMMAの組成分率90wt%のブロック共重合体Cを用いた被覆材料は、引張強さ7MPa、伸び30%と低く、電線・ケーブルの被覆材料には全く適しないものであった。これに対し、表1の実施例4のPMMA組成分率50wt%の場合では引張強さ16MPa、伸び240%を示し、これより更にPMMAの組成分率が低い実施例2(PMMA組成分率70wt%)の場合では引張強さ18MPa、伸び280%と更に良好な物性を示すものであった。しかし、比較例5に記載のように、アクリル系ポリマー成分を全く有しない水素添加PBdを添加すると相溶化効果を示さず、引張強さ6MPa、伸び60%と電線・ケーブルの被覆材料として全く使用できないものであった。

【0030】<比較例6、7>表2の比較例6に記載のように、PVC樹脂組成物とPE樹脂組成物の混合物に、数平均分子量が10,000のブロック共重合体Dを用い

た被覆材料は、常態における引張強さが12MPa、伸びが150%と良好であるが、100℃で48時間加熱老化させた後の引張強さが9.5MPa、伸び60%と大きく低下するため、電線・ケーブルの被覆材料には不適当なものであった。一方比較例7に記載のように、数平均分子量が500,000のブロック共重合体Eを用いた被覆材料は、常態における引張強さが13.5MPaであるが、伸びが90%と電線・ケーブルの被覆材料に必要な特性を満足できないものであった。

【0031】＜比較例8、9＞表2の比較例8に記載のように、PVC樹脂組成物とPE樹脂組成物の混合物に、ブロック共重合体Aを0.5重量部添加した被覆材料は、引張強さ7.5MPa、伸び50%と相容化剤の効果が十分に発揮されておらず、逆に、比較例9に記載のように、30重量部と多量に添加した被覆材料も引張強さ8M

Pa、伸び80%と被覆材料の必要特性を満足するものでなかった。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の複合樹脂組成物は高い引張強度と伸びを具えているため、電線の被覆材料として使用することができる。また、本発明の複合樹脂組成物は、PVC系樹脂組成物とポリオレフィン系樹脂組成物の比率が大凡判れば、アクリル系ポリマーと水素添加ポリブタジエンのブロック共重合体を添加するだけで容易に得ることができる。特に、PVCとポリオレフィン重合体に回収材料を用いれば、これら材料を再利用することができ、使用済みの電線・ケーブルなどから回収されるPVCやPE等のプラスチック資源を有効活用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

C 08 L 53:00)

(72)発明者 西川 信也

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

Fターム(参考) 4J002 BB032 BB062 BB072 BB122

BB152 BD031 BP033 GQ00

5G305 AA02 AA14 AB15 AB35 BA12

BA22 BA24 CA01 CA03 CA07

CA08 CA51 DA12